

乙醇在静磁场作用下的傅里叶红外光谱研究

邓波, 庞小锋

(电子科技大学生命科学与技术学院, 四川 成都 610053)

摘要:采用衰减全反射-傅里叶红外光谱法研究了静磁场作用对乙醇和乙醇-水溶液的红外光谱的影响。发现磁场作用下乙醇的红外光谱发生了明显的改变,在 $400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ 范围内,吸收强度随磁场作用时间的增长而增加;在 $1031, 1054, 2052, 2075, 2842$ 和 2865cm^{-1} 处,由于磁场的作用出现了新的吸收峰,而且磁场作用时间越长,新的吸收峰越明显。乙醇-水溶液的光谱在磁场作用后也发生了改变。这些结果说明磁场作用不仅增强了乙醇溶液分子间氢键,同时还影响了 $\text{O}-\text{H}$, $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 的振动。

关键词:静磁场;乙醇;红外光谱;氢键

中图分类号:O552.4⁺24 **文献标识码:**A

Study on the Infrared Spectra of Ethanol under Action of Static Magnetic Field

DENG Bo, PANG Xiao-feng

(School of Life Science and Technology, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: In this paper, attenuated total reflectance infrared spectroscopy is used to study the influence of static magnetic field on ethanol and solution of water and ethanol. Experiments show the spectra of ethanol are obviously changed under action of static magnetic field. It is found that in region of $400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$, not only the absorbance is increasing with the increasing of the time ethanol processed by magnetic field, but new absorbing bands appear more clearly at $1031, 1054, 2052, 2075, 2842$ and 2865cm^{-1} with the time ethanol processed by magnetic field. It is also found the spectra of the solution of water and ethanol are changed after it is processed by static magnetic field. In conclusion, exist of static magnetic field makes the hydrogen bonding between ethanol molecules and hydrogen bonding between ethanol molecules and water molecules and influence the vibration of $\text{O}-\text{H}$, $-\text{CH}_2$ and $-\text{CH}_3$.

Key words: static magnetic field; ethanol; infrared spectroscopy; hydrogen bonding

1 引言

氢键的存在十分广泛,许多重要物质如水、醇、蛋白质、氨基酸等都存在氢键。而醇溶液中的氢键普遍存在,在人类和动植物的生理生化过程中起着十分重要的作用。对于醇溶液中的氢键的研究,国内外有不少报道。袁波等^[1]以及 Katsumoto^[2]等利用近红外光谱研究了甲醇中的氢键作用。K. V. Zubova 等^[3]利用振动光谱研究了不同醇的氢键构象。文献[4]、[5]报道了乙醇水溶液的红外光谱研究。关于磁场对醇的作用,李丽琳等^[6]通过研究在

磁场作用下无水乙醇的HNMR谱,发现磁场能影响乙醇分子间氢键的形成几率,改变分子间的缔合程度。陈卫东等^[7]研究了磁场处理后乙醇-水二元物系汽液平衡数据的变化情况,进行了磁化的乙醇-水二元物系的精馏实验研究,重点考察了磁化精馏效果。胡辉等^[8]研究了磁场对乙醇-水、正丙醇-水体系汽液平衡的影响。Alam^[9]等人用近红

作者简介:邓波(1975-),男,博士研究生,主要从事生物物理学与红外光谱分析方面的研究。E-mail: bodeng@vip.163.com
收稿日期:2007-08-14

外光谱对于醇-水混合物中的醇-水结构进行了阐述。Katstmaoto 和 Adachi^[10-11] 在近红外区域对水-醇混合液中甲基和水的相互作用展开了一系列的研究。因为傅里叶变换红外光谱对于氢键的结构敏感,而乙醇溶液中的乙醇分子存在4种形式,即单分子、双分子聚合体、乙醇与水分子形成的多聚体以及乙醇分子相互间形成的多聚体,聚合体内的分子之间以氢键连接^[8]。同时,由于磁场对水的影响研究表明,磁场会影响水分子间的氢键,进而影响其分子结构。同时,关于磁场作用下乙醇的红外光谱的研究还未见报道,所以本文利用傅里叶变换红外光谱仪测量了静磁场作用下乙醇溶液的红外光谱,并根据其红外光谱分析了磁场对乙醇的影响。

2 磁场对乙醇的中红外光谱的影响

我们使用 Nexus 670(美国 Thermo Electron Corporation) 傅里叶变换红外光谱仪研究了磁场对水的红外光谱的影响。光谱测量使用衰减全反射法,测量分辨率 4cm^{-1} ,环境温度 20°C ,16次扫描叠加求平均。样品体积为 2mL 。乙醇经过磁感应强度 4000G 的静磁场作用后,在 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 范围的红外光谱如图1所示。从图看出,乙醇经静磁场作用后,光谱发生了明显改变,不仅在整体波数范围内吸收强度有明显的增加,而且在特定区域内峰形也发生了改变。因为红外光谱由分子间具有偶极矩变化的振动所引起,所以乙醇在磁场作用后具有的光谱差异说明磁场能够影响乙醇溶液的分子结构。同时,可以看到 $3400\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 之间宽峰的位置向着波数增大的方向移动。这是由于乙醇分子与水分子间存在着一定的缔合能力,随着醇-水间缔合程度加大,氢键缔合作用加强, $\text{O}-\text{H}$ 键拉长的缘故。由于氢键的作用,乙醇溶液中的 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动存在着分子间和分子内两种方式,在红外光谱图上对应位于 $3000\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 之间的由这两种振动叠加而成的吸收峰。因为氢键作用比分子内的 $\text{O}-\text{H}$ 作用弱,由氢键引起的 $\text{O}-\text{H}$ 红外振动峰频率比分子内的 $\text{O}-\text{H}$ 振动峰频率低。因此,该峰的频率越低(波数越大),表明乙醇溶液中的氢键作用越强。这就说明磁场的存在增强了乙醇溶液中的氢键。

在 $3100\sim 2700\text{cm}^{-1}$ 范围内的乙醇光谱如图2所示。从图可以看出,随着磁场作用时间的增加,乙醇的红外光谱吸收强度也随之明显增加。但光谱吸收强度的增加趋势随着作用时间的增加而趋缓。同时,峰宽也随之增大。图2中,磁场作用 65min 和 70min 的乙醇光谱的吸收强度已经相当接近。这说

明只要作用时间足够,磁场对乙醇的影响会达到饱和。这一结果同文献[12]中关于磁场对水的红外光谱的影响的论述类似。图2中一个更为重要的发现是,经过磁场作用后,乙醇在 2865cm^{-1} 和 2844cm^{-1} 出现了2个新的吸收峰,而且随磁场作用时间的增加而愈加明显。这2个吸收峰出现的原因在于乙醇中的氢键随磁场作用时间的增加而逐渐加强,从而造成乙醇分子中的 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 更多地参与形成氢键^[9],氢键与 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的相互作用导致了新的吸收峰的产生。

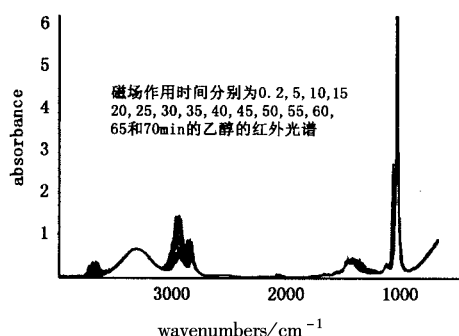


图1 经磁场作用0~70min后乙醇在 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 的红外光谱

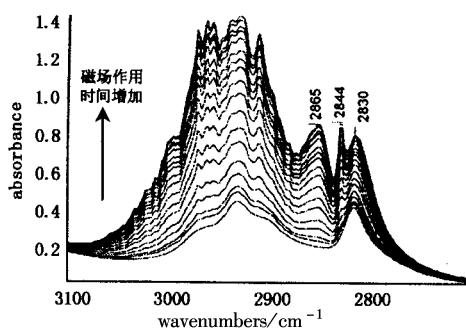


图2 经磁场作用0~70min后乙醇在 $3100\sim 2700\text{cm}^{-1}$ 的红外光谱

在 $1100\sim 950\text{cm}^{-1}$ 范围内的乙醇的光谱如图3所示。乙醇在此范围内吸收峰强度的增加非常明显,随着磁场作用时间的增加,在 1021cm^{-1} 附近出现了平头峰。这一结果同文献[9]中关于磁场对水的红外光谱的影响的论述类似。同时,经磁场作用后,乙醇在 1055cm^{-1} 和 1022cm^{-1} 也出现了新的吸收峰。 1055cm^{-1} 处的吸收峰不仅强度随磁场作用时间的增加而增强,而且峰的位置向着波数增大的方向移动。乙醇在近红外区的光谱也有相同的变化,吸收峰的位置从磁场作用前 4393cm^{-1} 变动到作用 70min 后的 4404cm^{-1} ,结果如图4所示。这2个吸收峰出现的原因与 2865cm^{-1} 和 2844cm^{-1} 出现新的吸收峰的原因相同,都在于乙醇分子中的 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 更多的参与形成氢键。以上结果再次说明了

磁场对乙醇分子结构产生了影响。

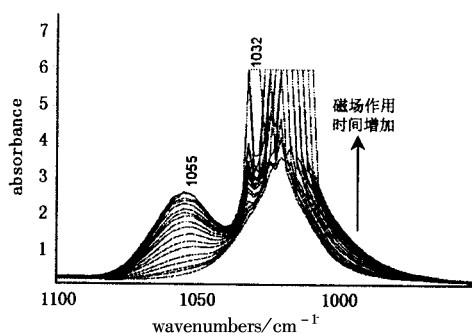


图3 经磁场作用0~70min后乙醇在1100~950 cm^{-1} 的红外光谱

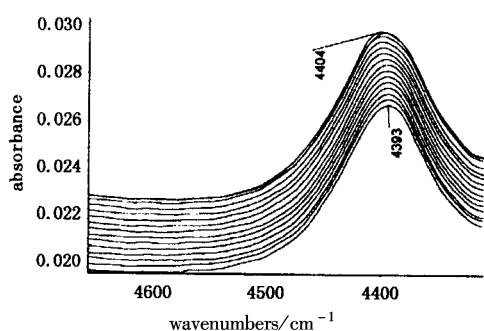


图4 经磁场作用0~70min后乙醇在4700~4000 cm^{-1} 的近红外光谱

3 乙醇-水溶液的红外光谱

由于物质内部趋向于尽可能多地生成氢键以降低体系的能量,又因为氢键的“键能”小,形成的空间条件较灵活,它的形成和断裂所需活化能也很小,在具备形成氢键条件的固体、液体甚至气体中,都尽可能多地生成氢键。所以在50%的乙醇水溶液中,单体乙醇由于跟水分子之间形成氢键使得它不再以单体的形式存在于乙醇水溶液中。类似地,在混合溶液中自由水也容易与乙醇分子之间形成氢键而不再以自由水的形式存在。正是由于乙醇分子和水分子的相互作用,在磁场作用下,乙醇水溶液的红外光谱同乙醇相比具有较大的差异。光谱的测量方法与乙醇的测量相同。

如图5所示,同乙醇相比,虽然光谱的吸收强度同样有所增强,但50%的乙醇水溶液经磁场作用后的红外光谱还是存在差异。不仅峰的位置有所迁徙,同时在3100~2700 cm^{-1} 间并没有新的吸收峰出现,在1100~950 cm^{-1} 范围内也没有因为磁场作用时间的增加而出现平头峰。从图6可见,经过磁场作用后,乙醇水溶液在1276 cm^{-1} 处的峰随磁场作用时间的增加而往波数减小的方向迁徙,到90min迁徙至1254 cm^{-1} 处;同时在1226 cm^{-1} 附近,一个新吸收峰随磁场作用时间的增加而愈加明显。因为在乙

醇的红外光谱上并没有这两个峰,所以这是由于水分子和乙醇分子形成分子间氢键所引起的。光谱吸收强度的增加说明磁场作用增强了水分子和乙醇分子所形成的分子间氢键。从图7,同样可以见到经过磁场作用后,乙醇水溶液在1085 cm^{-1} 处的峰随磁场作用时间的增加而往波数减小的方向迁徙,到90min迁徙至1079 cm^{-1} 处。

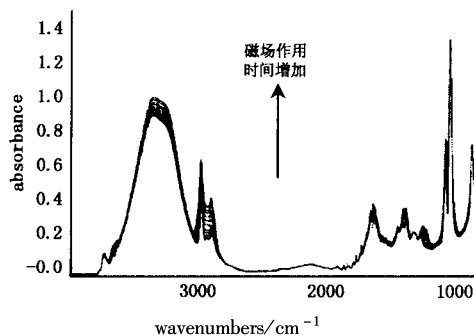


图5 经磁场作用0~90min后50%的乙醇-水溶液在4000~400 cm^{-1} 的红外光谱

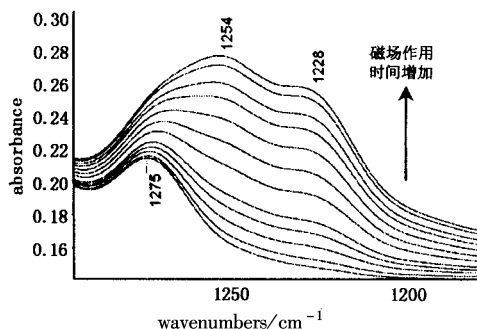


图6 经磁场作用0~90min后50%的乙醇-水溶液在1290~1180 cm^{-1} 的红外光谱

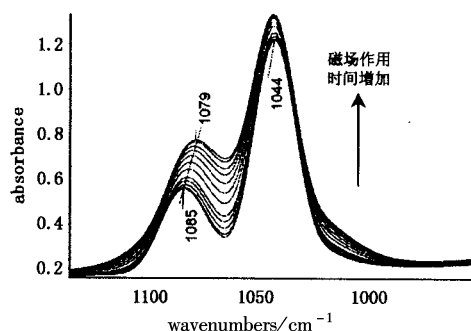


图7 经磁场作用0~90min后50%的乙醇-水溶液在1190~900 cm^{-1} 的红外光谱

4 结论

从上述实验结果可以得出静磁场影响了乙醇和乙醇水溶液中的氢键的结论。但是关于其作用机理,迄今没有一个明确的理论。在此我们提出下面的假说:水和乙醇都是抗磁性物质,当其分子处于磁场中时,分子将产生与外磁场方向相反的附加磁矩,分子因此获得附加能量,磁场作用时间越长,获得附

加能量的分子越多,从而使这个体系的内能增加。由于物质内部趋向于尽可能多地生成氢键以降低体系的能量,又因为氢键的键能小,形成的空间条件较灵活,它的形成和断裂所需活化能也很小,在具备形成氢键条件的乙醇和乙醇水溶液中会尽可能多地生成氢键。因此,从本文可以得出结论:①乙醇溶液在静磁场作用下红外光谱会发生一定的变化。磁场作用使乙醇分子 CH_3 基团以及 CH_2 基团伸缩振动能量增加,同时原子键长缩短。②乙醇溶液中氢键作用强度随磁场作用的时间而升高,但当磁场作用时间足够长之后,氢键作用强度不再有明显改变,会达到一个饱和状态。但是对于乙醇和乙醇溶液中由于氢键而形成的分子簇的结构,用普通的红外光谱法不能得到一个明确的结果,还需要结合其他方法,进行进一步的研究,从而得到磁场对乙醇或乙醇水溶液作用的根本机理。

参考文献:

- [1] 袁波, 窦晓鸣. 近红外光谱研究水与甲醇混合溶液的氢键作用[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, (11): 1319 - 1322.
- [2] Katsumoto Y, Adachi D, Sato H, et al. Usefulness of a curve fitting method in the analysis of overlapping overtones and combinations of CH stretching modes [J]. J Near Infrared Spectrosc, 2002, 10: 85.
- [3] K V Zubova, A V Zubov, V A Zubov. Cluster structure of liquid alcohols, water and n-Hexane [J]. Journal of Applied Spectroscopy, 2005, 2: 73.

- [4] Marcel H Langoor, John H van der Maas. Conformational analysis of alcohols with competitive intramolecular hydrogen bond interactions part II [J]. Vibrational Spectroscopy, 1997, 14: 261 - 274.
- [5] Kazuko Mizuno, Yasue Miyashita, Yohji Shindo. NMR and FT-IR Studies of hydrogen bonds in ethanol-water mixtures [J]. J. Phys. Chem., 1995, 99: 3225 - 3228.
- [6] 李丽琳, 肖少荣. 磁场作用下乙醇分子间氢键的变化初探. [J]. 广西化工, 1993(3): 18 - 19.
- [7] 陈卫东, 柴诚敬. 磁场处理乙醇 - 水二元物系精馏分离研究 [J]. 化学工程, 2001(6): 7 - 11.
- [8] 胡晖, 宋海华, 贾绍义, 等. 磁场对乙醇 - 水、正丙醇 - 水体系汽液平衡的影响 [J]. 磁性材料及器件, 2002(6): 12 - 14.
- [9] Alam M K, Callis J B. Elucidation of species in alcohol-water mixtures using near-IR spectroscopy and multivariate statistics [J]. Anal. Chem., 1994, 66: 2293.
- [10] Adachi D, Katsumoto Y, Sato H, et al. Near-infrared spectroscopic study of interaction between methyl group and water in water-methanol mixtures [J]. Appl Spectrosc., 2002, 56(3): 357.
- [11] Keiichi Ohno, Hiroshi Takao, Yukiteru Katsumoto. Geometrical behavior of hydrogen bonding patterns in the α -dodecyl- ω -hydroxy-tris(oxyethylene) water system monitored by near infrared spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2006, 63(3): 690 - 693.
- [12] 邓波, 庞小峰. 在静磁场作用后水的光学特性的改变 [J]. 科学通报, 2007, 5: 999 - 1002.

(上接第 136 页)

$$u^I = (T_c - T_\infty) \left[1 + \frac{hb}{k_2} \left(\ln b + \frac{k_2 - k_1}{k_1} \ln a \right) - \frac{hb}{k_1} \ln r \right] \quad (23)$$

将式(23)代入给定的 S 上第一、二、三类边界条件, 即为污垢层内表面 S 的显式圆柱面曲面方程, 即可得出污垢层内表面的半径 r 值; 而 $(a - r)$ 即为污垢层厚度。例如若已知管道内热流体温度为 T_0 , 且 S 上满足第一类边界条件, 则令式(23) $u^I = T_0 - T_\infty$, 得:

$$\ln r = \frac{k_1}{hb} \frac{T_0 - T_c}{T_\infty - T_c} + \frac{k_1}{k_2} \ln(ba^{k_1^{-1}}) \quad (24)$$

从中解出 r , 污垢层的厚度为 $(a - r)$ 。

3 应用与结论

上述计算表明, 利用红外测温技术获得长圆筒

形热设备外表面的温度分布, 可计算出热设备内污垢层内表面曲面方程无穷级数形式的解析解, 可根据实际问题的精度要求, 取级数的前若干项, 对壁面离散化做数值计算, 得出污垢层的分布, 为此类热设备运行状态的实时监测提供理论依据。

参考文献:

- [1] 曹春梅. 红外测温对加热圆柱体轴线上热导线温度的测量 [J]. 激光与红外, 2006, 36(9): 864 - 865.
- [2] 关荣华. 用红外定量诊断法监测热设备内部状态 [J]. 红外与激光工程, 2002, 31(2): 129 - 131.
- [3] 关荣华. 非接触测温技术对圆筒设备内部温度的定量检测 [J]. 红外技术, 2002, 24(2): 46 - 48.
- [4] 梁昆森. 数学物理方法 [M]. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 1998.